

JP2242858

Publication Title:

WATER-ABSORBING AGENT AND PRODUCTION THEREOF

Abstract:

PURPOSE:To obtain a water-absorbing agent having water-absorbing property capable of controlling time from contact with an aqueous liquid till start of water absorption and suitable for soil water retaining agent, etc., by coating the surface of a water absorbing resin with thermoplastic resin having gradually water-soluble and/or hydrolyzable properties.

CONSTITUTION:(A) A water soluble resin hydrophilic and having water absorbing power of 10 times, preferably 50-1,000 times the self-weight is blended and dispersed into (B) a melt obtained by melting a thermoplastic resin (e.g. vinyl acetate resin) having m.p. ≥ 40 deg.C at a temperature higher than m.p. and then the resultant melted and dispersed material is sprayed or dropped into an atmosphere of a temperature lower than m.p. of the component B to provide the granular water absorbing agent in which the surface of the component A is coated by the component B. Weight ratio of A:B is 15:85-99.1:0.1.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-242858

⑬ Int. Cl. 5

C 08 L 101/00
C 08 J 3/12
C 08 L 33/02

識別記号

L S Y
1 0 1
L H R

府内整理番号

7445-4 J
8115-4 F
6779-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)9月27日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 吸水剤およびその製造方法

⑯ 特願 平1-64582

⑰ 出願 平1(1989)3月16日

⑱ 発明者 田中 敬次 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲ 発明者 田中 健治 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑳ 出願人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

明細書

〔産業上の利用分野〕

本発明は、吸水剤およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、特異な吸水特性を有する吸水剤に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、水性液体に対して吸収能を有する粉粒状吸水剤としては、吸水性樹脂と呼ばれる親水性ポリマーが知られている。これらの吸水性樹脂としては、デンプン-アクリル酸塩グラフト重合体、アクリル酸およびその塩の重合体、アクリル酸(塩)とその他の单量体との共重合体、変性セルロース誘導体、変性ポリエチレンオキシド、変性ポリビニルアルコール等が知られており、主として紙おむつ、生理用品、土壤保水剤などの吸水・保水剤として使用してきた。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、従来の粉粒状吸水性樹脂は水性液体と接触した時にできる限り速やかに吸水機能が発現するように設計されており、新たな工夫即ち水性液体と接触してから実質上吸水を開始する

1. 発明の名称

吸水剤およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 吸水性樹脂(A)の表面が、水溶性および/または加水分解性の熱可塑性樹脂(B)で被覆されていることを特徴とする粉粒状吸水剤。
2. 吸水性樹脂(A)が、自重の10倍以上の吸水能を有する親水性ポリマーである請求項1記載の吸水剤。
3. 热可塑性樹脂(B)が40℃以上の融点を有する樹脂である請求項1または2記載の吸水剤。
4. (A)と(B)との重量比が、15:85~99.1:0.1である請求項1、2または3記載の吸水剤。
5. 請求項1~4のいずれか記載の吸水剤を製造するにあたり、熱可塑性樹脂(B)の融点以上の温度の溶融液に(A)を混合分散した後、この溶融分散物を(B)の融点より低い温度の雰囲気中に噴霧あるいは滴下することを特徴とする吸水剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

までの時間を遅くする試みはなされていない。

例えば、粉粒状の吸水性樹脂を疎水性界面活性剤で表面処理する方法、合成樹脂またはゴム類と混練してシート状、板状等に成形する方法等により吸水特性を改質する例が提案されているが、これらは吸水性樹脂が水性液体と接触した時にマクロを生成するのを防止するか、あるいは単に吸水性樹脂の飽和吸水能に達するまでの時間を延長させただけにすぎない。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、水性液体と接触してから実質上吸水を開始するまでの時間を任意にコントロールして遅延することができ、且つ吸水を開始してからの吸水速度は従来の吸水性樹脂と同等の吸水速度を発現しうる粉粒状の吸水剤について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は吸水性樹脂(A)の表面が、水溶性および/または加水分解性の熱可塑性樹脂(B)で被覆されていることを特徴とする粉粒状吸水剤；および、請求項1～4のいずれか記載の吸水剤

を製造するにあたり、熱可塑性樹脂(B)の融点以上の温度の溶融液に(A)を混合分散した後、この溶融分散物を(B)の融点より低い温度の雰囲気中に噴霧あるいは滴下することを特徴とする吸水剤の製造方法である。

本発明に用いられる吸水性樹脂(A)としては、通常自重の10倍以上から1500倍程度の吸水能を有する親水性ポリマーであり、その構成単位にカルボン酸(塩)基[カルボン酸基および/またはカルボン酸塩基]を有する吸水性樹脂であれば樹脂の種類および製造方法は限定しない。本発明に好適に使用しうる吸水性樹脂の例としては、特公昭53-46199号、特公昭53-46200号各公報等に記載のアクリル酸アルカリ塩グラフト重合体架橋物、特公昭54-30710号、特開昭56-26808号各公報等に記載の逆相懸濁重合法による架橋あるいは自己架橋されたポリアクリル酸アルカリ塩、

特開昭55-133413号公報等に記載の水溶液重合(断熱重合、薄膜重合、噴霧重合など)により得られる架橋ポリアクリル酸アルカリ塩、特開昭52-14689号、特開昭52-27455号各公報等に記載のビニルエステルと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体ケン化物、特開昭58-2312号、特開昭61-36309号公報等に記載のスルホン酸(塩)基含有吸水性樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸(塩)共重合体架橋物、アクリル酸-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、架橋カルボキシメチルセルロース、架橋ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール誘導体架橋物、架橋ポリアクリルアミドの部分加水分解物、架橋ポリスチレンスルホン酸塩などが挙げられる。また、上記吸水性樹脂をポリグリジルエーテル化合物あるいは多価金属化合物等の架橋剤でさらに表面架橋せしめ、架橋勾配をもたせた吸水性樹脂も使用できる。上記吸水性樹脂は2種以上併用してもよい。

上記吸水性樹脂は、吸水能として自重の10倍以上であり、好ましくは50～1,000倍である。

吸水性樹脂の形状については粉粒状であれば特に制限はなく、微粉末状、粒状、顆粒状、造粒状、フレーク状、パール状などのいずれの形状であってもよい。好ましくは平均粒径が1mm以下の微粉状、粒状およびパール状であり、特に好ましくは平均粒径が0.01～0.5mmの微粉状およびパール状である。

本発明において、水溶性および/または加水分解性の熱可塑性樹脂樹脂(B)としては、エステル基、アミド基、ニトリル基などの加水分解により水溶性となる官能基を有した合成樹脂[例えば、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルアミド共重合体系樹脂、ポリアクリロニトリル共重合体系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカプロラクトン系樹脂、など]；水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、オキシエチレン成分などの親水性基を有した樹脂[例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート系樹脂、ポリスチレンのスルホン化物、ステレン-無水マ

レイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレンオキサイド成分を含有した熱可塑ウレタン樹脂、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化EVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)、ポリビニルアルコールなど]; 天然樹脂[例えば、ミツロウ、牛脂等天然ワックス類のエステル化物など]; 長鎖脂肪酸エステル[例えば、ネオペンチルボリオールの脂肪酸エステルなど]等の少なくとも1種が挙げられる。

更に、上記樹脂と疎水性樹脂[例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリブロピレン、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、パラフィンワックスなど]またはゴム類[例えば、ブチルゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ステレン-ブタジエン共重合ゴム、ステレン-イソブチレン共重合ゴムなどの合成ゴム、あるいは天然ゴムなど]等の疎水性樹脂との混合物も本発明に好ましく使用し得る。

これらの内で好ましい樹脂(B)は、水性液体と接

触、(2)(B)の溶融物を(A)の表面に噴霧または塗布して、(B)の融点以下の温度で冷却する方法、(3)ハイブリダイゼーション法、コートマイザー法などの機械的操作によりカプセル化する方法、(4)有機溶剤(アルコール系、ケトン系、脂肪族または芳香族炭化水素系、エステル系等の溶剤、およびこれらの混合溶剤など)に樹脂(B)を溶解し、この溶液中に(A)を浸漬して被覆し、乾燥する方法、(5)上記(B)の有機溶剤液中に(A)を分散し、コアセルベーション法等の通常のカプセル化方法により被覆する方法、(6)上記(B)の有機溶剤液を(A)の表面に噴霧または塗布して乾燥する方法、などが挙げられる。

これらの製造方法の中で好ましい方法は、溶剤を蒸発・乾燥させる必要がない、従って被覆した樹脂の表面にピンホール等が生成する心配がないという点で、(1)、(2)および(3)の方法である。特に好ましい方法は(1)であり、吸水性樹脂の表面全体に樹脂(B)を均一に被覆することが可能であり、且つピンホール等の生成もほとんど無い。

触してから実質上吸水を開始するまでの時間を任意にコントロールすることができるという点で、加水分解により水溶性となる官能基を有した樹脂、親水性基を有した樹脂、天然樹脂、長鎖脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも1種と疎水性樹脂との混合物である。

樹脂(B)の融点としては通常40°C以上であり、常温で固体の熱可塑性樹脂が好ましい。融点が40°Cより低い場合、吸水剤の保存中あるいは使用中にプロッキングを起こしたり、吸水剤同士が融着するという問題を生じる。ただし、本発明の吸水剤をより低温で保存あるいは使用する場合には、保存あるいは使用温度以上であれば、40°C以下の融点を有する樹脂も使用可能である。

本発明の吸水剤の製造方法としては、通常のコーティングあるいはカプセル化などの方法により製造することができる。例えば、(1)(B)の融点以上の温度で溶融せしめた(B)の溶融液に(A)を混合分散した後、この溶融分散物を該樹脂(B)の融点より低い温度の雰囲気中に噴霧あるいは滴下する方

法、(2)(B)の溶融物を(A)の表面に噴霧または塗布して、(B)の融点以下の温度で冷却する方法、(3)ハイブリダイゼーション法、コートマイサー法などの機械的操作によりカプセル化する方法、(4)有機溶剤(アルコール系、ケトン系、脂肪族または芳香族炭化水素系、エステル系等の溶剤、およびこれらの混合溶剤など)に樹脂(B)を溶解し、この溶液中に(A)を浸漬して被覆し、乾燥する方法、(5)上記(B)の有機溶剤液中に(A)を分散し、コアセルベーション法等の通常のカプセル化方法により被覆する方法、(6)上記(B)の有機溶剤液を(A)の表面に噴霧または塗布して乾燥する方法、などが挙げられる。

これらの製造方法の中で好ましい方法は、溶剤を蒸発・乾燥させる必要がない、従って被覆した樹脂の表面にピンホール等が生成する心配がないという点で、(1)、(2)および(3)の方法である。特に好ましい方法は(1)であり、吸水性樹脂の表面全体に樹脂(B)を均一に被覆することが可能であり、且つピンホール等の生成もほとんど無い。

これらの中でも好ましい樹脂(B)は、水性液体と接觸してから実質上吸水を開始するまでの時間を任意にコントロールすることができるという点で、加水分解により水溶性となる官能基を有した樹脂、親水性基を有した樹脂、天然樹脂、長鎖脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも1種と疎水性樹脂との混合物である。

樹脂(B)の融点としては通常40°C以上であり、常温で固体の熱可塑性樹脂が好ましい。融点が40°Cより低い場合、吸水剤の保存中あるいは使用中にプロッキングを起こしたり、吸水剤同士が融着するという問題を生じる。ただし、本発明の吸水剤をより低温で保存あるいは使用する場合には、保存あるいは使用温度以上であれば、40°C以下の融点を有する樹脂も使用可能である。

本発明の吸水剤の製造方法としては、通常のコーティングあるいはカプセル化などの方法により製造することができる。例えば、(1)(B)の融点以上の温度で溶融せしめた(B)の溶融液に(A)を混合分散した後、この溶融分散物を該樹脂(B)の融点より低い温度の雰囲気中に噴霧あるいは滴下する方

法、(2)(B)の溶融物を(A)の表面に噴霧または塗布して、(B)の融点以下の温度で冷却する方法、(3)ハイブリダイゼーション法、コートマイサー法などの機械的操作によりカプセル化する方法、(4)有機溶剤(アルコール系、ケトン系、脂肪族または芳香族炭化水素系、エステル系等の溶剤、およびこれらの混合溶剤など)に樹脂(B)を溶解し、この溶液中に(A)を浸漬して被覆し、乾燥する方法、(5)上記(B)の有機溶剤液中に(A)を分散し、コアセルベーション法等の通常のカプセル化方法により被覆する方法、(6)上記(B)の有機溶剤液を(A)の表面に噴霧または塗布して乾燥する方法、などが挙げられる。

これらの製造方法の中で好ましい方法は、溶剤を蒸発・乾燥させる必要がない、従って被覆した樹脂の表面にピンホール等が生成する心配がないという点で、(1)、(2)および(3)の方法である。特に好ましい方法は(1)であり、吸水性樹脂の表面全体に樹脂(B)を均一に被覆することが可能であり、且つピンホール等の生成もほとんど無い。

これらの中でも好ましい樹脂(B)は、水性液体と接觸してから実質上吸水を開始するまでの時間を任意にコントロールすることができるという点で、加水分解により水溶性となる官能基を有した樹脂、親水性基を有した樹脂、天然樹脂、長鎖脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも1種と疎水性樹脂との混合物である。

樹脂(B)の融点としては通常40°C以上であり、常温で固体の熱可塑性樹脂が好ましい。融点が40°Cより低い場合、吸水剤の保存中あるいは使用中にプロッキングを起こしたり、吸水剤同士が融着するという問題を生じる。ただし、本発明の吸水剤をより低温で保存あるいは使用する場合には、保存あるいは使用温度以上であれば、40°C以下の融点を有する樹脂も使用可能である。

本発明の吸水剤の製造方法としては、通常のコーティングあるいはカプセル化などの方法により製造することができる。例えば、(1)(B)の融点以上の温度で溶融せしめた(B)の溶融液に(A)を混合分散した後、この溶融分散物を該樹脂(B)の融点より低い温度の雰囲気中に噴霧あるいは滴下する方

未満では、(A)の表面全体を(B)で被覆することが難しく、(A)単独の場合との差がほとんど認められなくなる。

また被覆する樹脂の膜厚は、平均で通常0.005~0.5mm、好ましくは平均0.01~0.2mmである。

本発明において、吸水性樹脂(A)あるいは熱可塑性樹脂(B)に增量剤、添加剤として有機質粉体（例えばパルプ粉末、デンプン誘導体、セルロース誘導体、天然多糖類など）、無機質粉体（例えばパーライト、ゼオライト、シリカ、バーミキュライト、ベントナイト、タルク、活性炭など）等を必要により適量配合することができる。また、酸化防止剤、可塑剤、防カビ剤、界面活性剤、着色剤、薬効成分、香料なども必要により添加することができる。これら増量剤、添加剤の量は吸水剤の重量に対し通常10重量%以下である。

本発明において、実質上吸水を開始するまでの時間とは、吸水剤が水性液体と接触してから任意の時間が経過した後に初めて吸水機能が発現するという狭義の意味のみならず、一般に言う吸水立

ち上がりまでの時間、すなわち吸水性樹脂の飽和吸水量に対し通常30%、好ましくは10%程度に達するまでの時間も含まれる。尚、吸水を開始した後は通常の吸水性樹脂と同等の吸水速度を示するのが好ましい。

水性液体と接触してから実質上吸水を開始するまでの時間は通常5分~180分、好ましくは10分~120分である。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、部は重量部を示す。

尚、以下の実施例および比較例における吸水率とは次の操作によって求められる値である。即ち、吸水剤約1gを250メッシュのナイロン製ティーバッグに入れ、これを大過剰の水($\text{pH}=10$)中に3時間浸漬した後引き上げて15分間水切りし、得られた膨潤ポリマーの重量(W)を測定する。この値を初めの吸水剤重量(W_0)で割って、吸水剤の飽和吸水量(S)を求める。同様にして、所定時間浸漬後の吸水

量(S_t)を測定する。 S を100とした時の S_t の比を吸水率とした。

$$\text{飽和吸水量}(S) = W / W_0$$

$$\text{吸水率}(\%) = (S_t / S) \times 100$$

実施例 1

200mlビーカーに長鎖脂肪酸エステル（日本油脂㈱製「ユニスターM-9676」、融点58°C) 35部および低分子量ポリエチレン（三洋化成工業㈱製「サンワックス171P」、融点105°C) 15部を入れ、140°Cにて混合溶融し液状化せしめた後、吸水性樹脂としてデンプン-アクリル酸塩グラフト重合体（三洋化成工業㈱製「サンウェットIM-1000MPS」) 50部を添加し、混合して溶融分散液(A)を作製した。この溶融分散液を20°Cの霧囲気中に噴霧することにより、球状の本発明の吸水剤(I)を得た。このものの飽和吸水量は142g/gであった。吸水率を経時的に測定した結果を第1表に示した。

実施例 2

実施例1において、長鎖脂肪酸エステル35部に代えて15部、低分子量ポリエチレン15部に代えて

35部を使用する以外は同様にして溶融分散液(B)を作製した。この溶融分散液を20°Cの霧囲気中に噴霧することにより、球状の本発明の吸水剤(I)を得た。このものの飽和吸水量は138g/gであった。吸水率を経時的に測定した結果を第1表に示した。

実施例 3

200mlビーカーにポリカプロラクトン系樹脂（ダイセル化学工業㈱製「プロクセル220」、融点53°C) 25部およびパラフィンワックス（融点57°C) 25部を入れ、80°Cにて混合溶融し液状化せしめた後、吸水性樹脂として50部のサンウェットIM-1000MPSを添加し、混合して溶融分散液(C)を作製した。この溶融分散液を20°Cの霧囲気中に噴霧することにより、球状の本発明の吸水剤(II)を得た。このものの飽和吸水量は156g/gであった。吸水率を経時的に測定した結果を第1表に示した。

実施例 4

実施例2で作製した溶融分散液(B)を、攪拌下の20°Cのメタノール中にゆっくりと滴下したところ球状の吸水剤が沈澱した。これをろ過し、乾燥し

て本発明の吸水剤(IV)を得た。このものの飽和吸水量は140g/gであった。吸水率を経時的に測定した結果を第1表に示した。

実施例5

実施例1において、吸水性樹脂50部に代えて、同種の吸水性樹脂100部を使用する以外は同様にして本発明の吸水剤(V)を得た。このものの飽和吸水量は188g/gであった。吸水率を経時的に測定した結果を第1表に示した。

実施例6

実施例1において、デンプン-アクリル酸塩グラフト重合体に代えて、酢酸ビニル-メチルアクリレート共重合体ケン化物であるパール状の吸水性樹脂(住友化学工業製「スミカゲルS-50」)を同量使用する以外は同様にして本発明の吸水剤(VI)を得た。このものの飽和吸水量は98g/gであった。吸水率を経時的に測定した結果を第1表に示した。

比較例1～2

市販の吸水性樹脂である、デンプン-アクリル酸

塩グラフト重合体および酢酸ビニル-メチルアクリレート共重合体ケン化物をそれぞれ比較吸水剤AおよびBとし、これらの吸水率を経時的に測定した結果を第1表に併記した。

比較例3

実施例1において、長鎖脂肪酸エステル30部と低分子量ポリエチレン15部の混合物に代えて、疎水性樹脂である低分子量ポリエチレン50部を使用する以外は同様にして比較吸水剤Cを得た。このものの吸水率を経時的に測定した結果を第1表に併記した

第1表 吸水率測定結果

		水との接触時間(分)				
		10	30	60	90	120
実施例	1	0	5	58	98	100
	2	0	0	6	41	96
	3	0	4	18	82	100
	4	6	30	98	100	100
	5	2	22	96	100	100
	6	0	8	81	100	100
比較例	1	78	100	100	100	100
	2	71	100	100	100	100
	3	0	0	0	0	0

【発明の効果】

本発明の吸水剤およびその製造方法は、次のような効果を奏する。

(1)水性液体と接触してから実質上吸水膨潤を開始するまでの時間を任意にコントロールして遅延することができる。

(2)水性液体と接触してもママコを生成することができます。

ない。

(3)高湿度雰囲気下に放置しても、従来の高吸水性樹脂の様にブロッキングすることがない。

(4)樹脂(B)の融点以上の温度をかけると簡単に出发原料である吸水性樹脂の吸水特性を復元することができ、且つ溶融した樹脂(B)が吸水性樹脂の接着バインダーとしての効果も發揮する。

(5)上記(4)の作用により、簡単な操作で、比較的吸水能の低い基体(例えば、紙、パルプ、布、繊維、不織布、無機物など)に吸水性樹脂を固着させることが可能となる。

(6)吸水性樹脂を分散させた樹脂(B)の溶融物を、(B)の融点以下の温度の空気中あるいは溶剤中に噴霧あるいは滴下するという簡単な操作で製造することができる。

以上の効果を奏することから、従来の吸水性樹脂では適用できなかった種々の応用が可能となる。例えば、本発明の吸水剤を土壤保水剤として使用することにより、湿润土壤への混和や雨中での土壤混和が可能となる。また、ヘドロなど含水汚泥

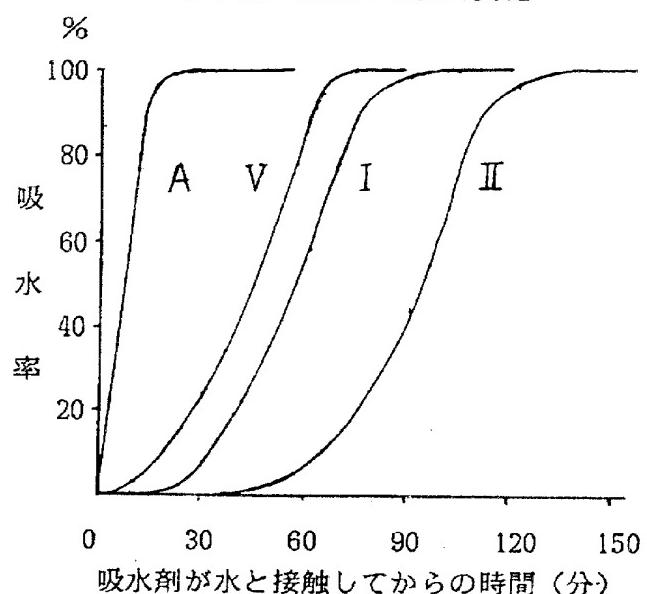
の固化剤として使用する場合、均一混合のための充分な時間が確保できる。更に、ドリリング時の逸水防止剤として使用する場合、泥水中に添加して地盤の奥部にまで注入することが可能となる。更に、紙などに吸水性を付与したい場合、抄紙工程で吸水剤を添加することが可能となる。

その他、他樹脂との混練による止水材、結露防止材、包装材としての用途、アルカリ電池や保冷剤などのゲル化剤としての用途、化粧品、水性塗料などの増粘剤としての用途など幅広い応用が考えられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は横軸に水と接触してからの時間(分)、縦軸に本発明の吸水剤Ⅰ、Ⅱ、Ⅴおよび比較吸水剤Aの吸収率(%)をプロットし、経時変化を示したグラフである。

第1図 吸水率の経時変化



特許出願人 三洋化成工業株式会社

